

甲苯二胺生产废水处理工艺设计及实际运行处理效果

张文晶¹ 刘寅阁¹ 朱倩^{1,2,*}

- 1.天津高能时代水处理科技有限公司, 天津 300000
- 2.北京高能时代环境技术股份有限公司, 北京 100000

[摘要]甲苯二胺生产废水具有强毒性、难降解、高污染特征,含硝基苯类、甲苯二胺、高浓度氨氮等污染物,对生态环境、人体健康及生产安全构成多维度威胁。为实现该类废水达标排放,以某甲苯二胺生产企业废水为研究对象,采用“两级低温沉降-调节池-低温湿式催化氧化-水解酸化-两级 A/O”组合工艺进行处理。通过工程设计与实际运行监测,结果表明:两级低温沉降对硝基苯类物质回收率达 88%,湿式催化氧化工段 COD 去除率 87.5%,最终经生化系统深度处理后,出水 COD、氨氮、硝基苯、苯胺浓度分别降至 78mg/L、9mg/L、0.6mg/L、0.1mg/L,排放水质符合《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的一级标准要求。该工艺吨水运行成本 19.8 元,且实现硝基苯资源化回收,兼顾环境效益与经济效益。本工程案例为同类高浓度难降解有机化工废水的处理提供了切实可行的工程参考。

[关键词]甲苯二胺; 废水处理; 硝基苯回收; 低温湿式催化氧化

DOI: 10.33142/ec.v8i10.18250

中图分类号: X784

文献标识码: A

Design and Actual Operational Treatment Effect of Wastewater Treatment Process for Toluene Diamine Production

ZHANG Wenjing¹, LIU Ying¹, ZHU Qian^{1,2,*}

1. Tianjin Gaoneng Era Water Treatment Technology Co., Ltd., Tianjin, 300000, China
2. Beijing GeoEnviron Engineering & Technology, Inc, Beijing, 100000, China

Abstract: Wastewater from the production of toluene diamine is characterized by strong toxicity, difficult degradation, and high pollution. It contains pollutants such as nitrobenzene, toluene diamine, and high concentration ammonia nitrogen, posing a multidimensional threat to the ecological environment, human health, and production safety. To achieve the standard discharge of this type of wastewater, the wastewater from a certain toluene diamine production enterprise was taken as the research object, and a combination process of "two-stage low-temperature settling regulating tank low-temperature wet catalytic oxidation hydrolysis acidification two-stage A/O" was adopted for treatment. Through engineering design and actual operation monitoring, the results show that the two-stage low-temperature settling achieves a recovery rate of 88% for nitrobenzene substances, and the COD removal rate in the wet catalytic oxidation section is 87.5%. After deep treatment by the biochemical system, the effluent COD, ammonia nitrogen, nitrobenzene, and aniline concentrations are reduced to 78mg/L, 9mg/L, 0.6mg/L, and 0.1mg/L, respectively. The discharge water quality meets the first level standard requirements of the Comprehensive Wastewater Discharge Standard (GB8978-1996). The operating cost per ton of water for this process is 19.8 Yuan, and it achieves the resource recovery of nitrobenzene, balancing environmental and economic benefits. This project case provides a practical and feasible engineering reference for the treatment of similar high concentration and difficult to degrade organic chemical wastewater.

Keywords: toluene diamine; wastewater treatment; nitrobenzene recovery; low temperature wet catalytic oxidation

甲苯二胺作为有机化工领域关键的精细化工中间体及核心原料,广泛应用于制备聚氨酯材料、染料颜料、橡胶防老剂与硫化促进剂、环氧树脂固化剂、医药农药中间体、有机合成交联剂及塑料改性助剂等产品^[1-3]。其生产

流程中会产生多股高污染废水,主要包括:硝化反应阶段排放的酸性含硝基化合物废水;还原反应阶段生成的含甲苯二胺、氨氮及硝基化合物的混合废水;精制提纯过程的洗涤废水与生产设备辅助冲洗废水。该类废水具有强毒性、

难降解、高污染的典型特征,其中甲苯二胺、硝基甲苯等污染物对生物具有强急性毒性,少量排放即可能导致水生生物大量死亡;人体若接触或不慎摄入,会对肝肾组织造成严重损伤,扰乱造血系统与神经系统的正常生理功能,对生态环境、人体健康及生产安全构成多维度威胁,因此必须经过严格处理达标后才可外排^[4]。

本文以某甲苯二胺生产企业的废水处理工程为实际案例,详细阐述其处理工艺路线、工程设计参数及实际处理效果,为同类高难度工业废水处理工程的设计、研发及应用提供参考依据。

1 工程概况

该企业各生产工序产生的废水水质及水量详见表 1。

表 1 各生产工序废水水质

来源	废水量 (t/d)	COD (mg/L)	氨氮(mg/L)	特征污染物
硝化废水	约 240	12000~14000	<50	硝基苯类含量: 2000~2400mg/L
苯胺废水	约 140	6000~8000	800~1000	甲苯二胺、氨
提纯废水	约 70	1000~2000	<100	微量甲苯二胺
冲洗水	约 20	1000~2000	50~100	残留有机物

废水处理工程采用“两级低温沉降—调节池—低温湿式催化氧化—水解酸化—两级 A/O”组合工艺,确保排放水质符合《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级标准要求^[5],具体工艺流程见图 1。

工艺流程说明:

硝化废水来水温度约 70℃,经进水泵输送至低温沉降装置,通过循环水换热实现硝化废水降温,促使其中的硝基苯类结晶析出。结晶后的硝基苯借助自身重力沉降至设备底部锥形区域,当硝基苯累积至设定液位时,沉降器

自动停止进料,底部结晶态硝基苯实现自动回收,经专用磁力泵输送至 DNT 储罐,随后返回生产工序循环利用,硝基苯类物质回收率可达 80%~90%。

低温沉降系统的溢流水进入调节池,与苯胺废水充分混合均质,调节 pH 值至 3~4 后,由提升泵均质均量打入低温湿式催化氧化塔。通入蒸汽控制反应体系温度为 140~160℃、压力为 0.4~0.63MPa,在专用催化剂作用下投加双氧水开展高级催化氧化反应,高效去除废水中大部分 COD,分解硝基苯、苯胺等难降解有机污染物,显著提升废水可生化性。氧化反应后的出水经换热器与进水进行换热,实现余热回收并降低出水温度,调碱至中性后进入后续生化处理系统。该催化氧化系统区别于传统芬顿工艺,反应过程不产生化学污泥,有效减少二次污染,且有机污染物去除效率更具优势^[6]。

催化氧化出水与提纯废水、设备冲洗水混合后,首先进入水解酸化池,在厌氧微生物作用下降解大分子难降解有机物,提升废水生化降解性能;随后流入两级 A/O 硝化反硝化系统,深度去除氨氮与剩余 COD,确保废水达标排放。

沉淀池及二沉池产生的生化污泥,首先排至污泥储池暂存,随后通过板框式隔膜压滤机进行脱水处理,使污泥含固率达到 30%以上,最终外运处置。

2 主要工艺单元及参数

2.1 低温沉降设备

针对硝化废水硝基苯类含量高、自然冷却结晶分离难度大、人工清掏污染严重等问题,专门设计低温沉降回收设备,实现硝基苯类产品资源化回收,使废水中硝基苯类含量降至 300mg/L 以下。

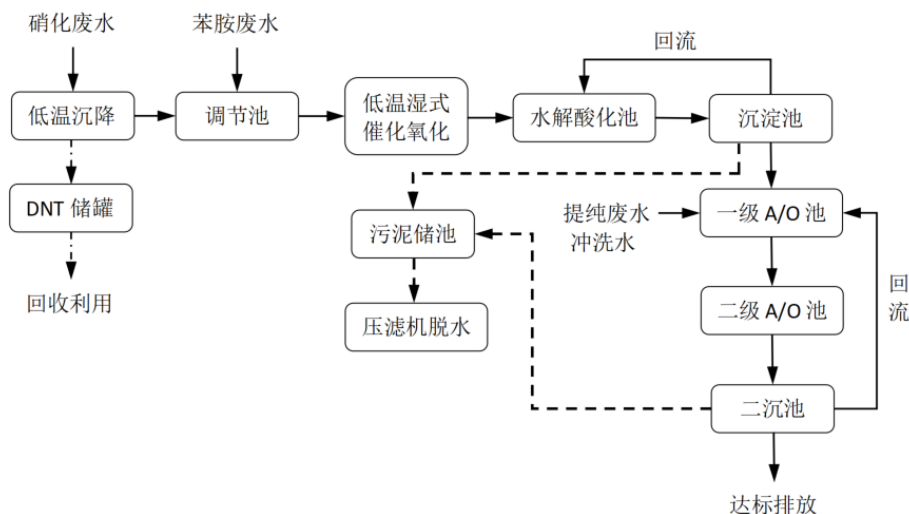


图 1 甲苯二胺生产废水处理工艺流程

设备配置为 2 台 316L 材质地上式沉降器, 尺寸: $\phi 3000 \times 6000$, 可根据实际处理负荷采用并联或串联运行模式; 设备内部加装冷却盘管, 通过循环冷却水实现 DNT 冷却结晶与废水的高效分离。配套设置 DNT 储罐及磁力输送泵, 完成回收 DNT 的储存与生产工序回送。

2.2 调节池

采用半地下商砼结构设计, 水池尺寸为 $10\text{m} \times 8\text{m} \times 5.5\text{m}$, 有效池容 380m^3 , 设计 $\text{HRT}=24\text{h}$ 。配套安装潜水搅拌机保障水质均质, 配置废水提升泵实现稳定输送, 同时设置加酸调节装置精准控制废水 pH 值。

2.3 湿式催化氧化塔装置

由 1 台催化反应塔与 1 台氧化反应塔组成, 均采用耐腐蚀钛材制作, 设备尺寸为 $\phi 2.2\text{m} \times 10\text{m}$, 反应塔有效容积 20m^3 , 设计 $\text{HRT}=2.5\text{h}$ 。催化反应塔内置专用高效催化剂, 配套蒸汽加热装置控制反应温度 $140 \sim 160^\circ\text{C}$ 、压力 $0.4 \sim 0.6\text{MPa}$; 出水端配置板式换热器, 与进水进行换热实现节能降耗, 附带碱加药装置将出水 pH 值调节至 $6 \sim 9$ 。

2.4 水解酸化池

半地下商砼结构矩形水池, 尺寸为 $8\text{m} \times 4\text{m} \times 5.5\text{m}$, 有效池容 160m^3 , $\text{HRT}=8.2\text{h}$, 设计上升流速 1.0m/h 。配置 2 台潜水搅拌机强化池内混合效果, 促进厌氧微生物与有机污染物的充分接触。

2.5 斜板沉淀池

平面尺寸为 $4\text{m} \times 4\text{m}$ (长 \times 宽), 有效水深 4.5m , 设计表面水力负荷 $1.4\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。斜板采用 PE 塑料材质, 长度 1m , 内径间距 80mm , 安装水平倾角 60° 。配套污泥回流泵, 将部分污泥回流至水解酸化池强化处理效果, 剩余污泥排入污泥储池。

2.6 一级缺氧池

半地下商砼结构矩形水池, 尺寸为 $16\text{m} \times 8\text{m} \times 5.5\text{m}$, 有效池容 640m^3 , $\text{HRT}=32.7\text{h}$, 配置潜水搅拌机确保池内水质均匀混合。

2.7 一级好氧池

半地下商砼结构矩形水池, 尺寸为 $25\text{m} \times 8\text{m} \times 5.5\text{m}$, 有效池容 1000m^3 , $\text{HRT}=51\text{h}$ 。设计污泥浓度 4000mg/L , 污泥负荷 $0.15\text{kgCOD}/(\text{kg MLSS} \cdot \text{d})$, 气水比 $15:1$, 一级好氧池回流到一级缺氧池的混合液为 200% 。

2.8 二级缺氧池

半地下商砼结构矩形水池, 尺寸为 $6\text{m} \times 8\text{m} \times 5.5\text{m}$, 有效池容 240m^3 , $\text{HRT}=12.3\text{h}$, 配套潜水搅拌机保障混合效果。

2.9 二级好氧池

半地下商砼结构矩形水池, 尺寸为 $8\text{m} \times 8\text{m} \times 5.5\text{m}$, 有效池容 320m^3 , $\text{HRT}=16.3\text{h}$, 二级好氧池至二级缺氧池的混合液回流比约 100% 。

2.10 二沉池

二沉池为矩形池, 半地下设置, 采用表面负荷为 $0.5\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的钢筋混凝土结构, 保障固液高效分离, 污泥回流比 100% 。

2.11 污泥处理系统

包含地下商砼结构污泥储池 (尺寸 $4\text{m} \times 4\text{m} \times 3.5\text{m}$, 附带搅拌机防止污泥沉积) 及板框压滤脱水机, 可将污泥固含量提高至 30% 以上后外运处置。

2.12 加药间

砖混结构建筑, 尺寸为 $6\text{m} \times 9\text{m} \times 3.5\text{m}$, 内部合理布置酸、碱、氧化剂等各类加药装置及储存设施, 满足工艺各阶段加药需求。

3 处理效果

对各工艺工段实际运行过程中的出水进行为期 30d 的连续取样检测, 取平均值汇总于表 2。

表 2 各工段水质检测数据

工艺		COD(mg/L)	氨氮(mg/L)	硝基苯(mg/L)	苯胺(mg/L)	pH
低温沉降	进水	13524	20	2325	-	5.0
	出水	7890	16	286	-	5.2
调节池	进水	8020	956	12	650	6.5
	出水	7938	362	185	240	3.0
催化氧化	进水	7938	362	185	240	3.0
	出水	980	386	16	5	6.5
生化工艺	进水	983	331	12	4	6.5
	出水	78	9	0.6	0.1	7.2
排放标准		100	15	2	1	6~9

根据表 2 数据显示, 低温沉降系统可回收 88% 的硝基苯类物质, 大幅降低后续污水处理难度; 催化氧化工段 COD 去除率达 87.5% , 有效分解难降解有机污染物, 为后续深度处理提供良好基础。生化处理单元进一步将 COD 降至 100mg/L 以下, 氨氮去除率高达 97.3% 以上, 出水氨氮 (9mg/L) 满足 15mg/L 以下的排放标准, 硝基苯 (0.6mg/L)、苯胺 (0.1mg/L) 也均符合限值要求, 整套工艺处理效果稳定可靠。

成本核算结果显示, 该废水处理工艺的吨水运行成本为 19.8 元, 其中电费 1.2 元、药剂费 15.8 元、蒸汽费 2.8 元。同时, 系统每日可回收 DNT 约 0.5t , 回收产品可直接返回生产工序循环利用, 资源化价值显著。整套工艺在

保障处理效果达标的基础上,实现了处理效能与经济效益的协同优化,综合应用优势突出。

4 结论

本工程采用“两级低温沉降-湿式催化氧化-水解酸化-两级 A/O”组合工艺处理甲苯二胺生产废水,通过预处理阶段的资源回收与高级氧化降解,结合生化阶段的深度净化,实现了高毒性、难降解废水的达标排放。实际运行数据表明,该工艺对 COD、氨氮、硝基苯类及苯胺等污染物的去除效率优异,排放水质稳定且符合《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准。同时,DNT 资源化回收与余热利用设计降低了运行成本,兼顾环境效益与经济效益,可为同类甲苯二胺生产废水及高浓度难降解有机废水的处理提供工程参考。

【参考文献】

- [1]姚蒙正,程侣柏,王家儒.精细化工产品合成原理[M].北京:中国石化出版社,2000.
- [2]赵新强,王延吉.TDI 和 MDI 洁净合成方法的研究进展[J].化学通报,2001,11(4):201-205.

- [3]唐培堃.精细有机合成化学与工艺学[M].北京:化学工业出版社,1986.

- [4]马建军,杨霞.甲苯二胺制备技术国内外进展[J].聚氨酯工业,2008,19(4):5-8.

- [5]国家标准局.GB8978-1996 污水综合排放标准[S].北京:中国标准出版社,1996.

- [6]张宇,陈明,刘杰.湿式催化氧化技术处理高浓度有机废水的工程应用[J].化工环保,2023,43(3):321-326.

作者简介:张文晶(1987.6—),毕业院校:苏州大学,所学专业:高分子化学与物理,当前就职单位:天津高能时代水处理科技有限公司,职务:高级技术工程师,职称级别:高级工程师;刘寅阁(1986.8—),毕业院校:扬州大学,所学专业:环境工程,当前就职单位:天津高能时代水处理科技有限公司,职务:技术工程师,职称级别:高级工程师;朱倩(1991.1—),毕业院校:中国科学院大学,所学专业:物理化学,当前就职单位:北京高能时代环境技术股份有限公司,职务:高级技术工程师,职称级别:高级工程师。